

## Verfahren zur Herstellung eines Ethylamins

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ethylamins durch Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff und eines Heterogenkatalysators.

- 10 Die Herstellung von Ethylaminen (Mono-, Di- und Triethylamin) erfolgt technisch durch Aminierung von Ethanol mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen in Gegenwart von Wasserstoff.

- 15 Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen sind dem Fachmann aus der Literatur, z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 electronic release, 'aliphatic Amines: Production from alcohols', bekannt.

- 20 Das eingesetzte Ethanol kann synthetisch hergestellt werden, etwa durch Hydratisierung von Ethylen. Als Alternative zu synthetischem Ethanol bietet sich biochemisch, insbesondere fermentativ hergestelltes, sogenanntes Bio-Ethanol, an. Dieses wird aus regenerativen Quellen hergestellt und ist damit aus ökologischen Gründen vorteilhaft. Zudem weist Bio-Ethanol teilweise einen günstigeren Preis auf als synthetisches Ethanol.

- 25 Beim Einsatz von Bio-Ethanol an einem typischen Aminierungs-Katalysator (z.B. einem Cu/Co/Ni-Katalysator geträgert auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) wurde jedoch eine deutlich schnellere Katalysatordesaktivierung beobachtet als dies bei Einsatz von synthetischem Ethanol bekannt war.

- 30 Aufgrund der schnelleren Desaktivierung muss die Synthese häufiger unterbrochen werden, um den Katalysator zu wechseln. Dies führt zu Produktionsausfall, erhöhten Kosten für Katalysator und Katalysatorwechsel und einem erhöhten Personalaufwand verbunden mit erhöhtem Unfallrisiko.

- 35 Wird Bio-Ethanol in Aminierungsverfahren eingesetzt, belegt sich, wie erfindungsgemäß erkannt wurde, die katalytisch aktive Metalloberfläche des jeweiligen Heterogenkatalysators mit der Zeit mehr und mehr mit dem/den durch den Bio-Alkohol eingetragenen Schwefel bzw. Schwefelverbindungen. Dies führt zu einer beschleunigten Katalysatordesaktivierung und damit zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Wirtschaftlichkeit des jeweiligen Prozesses.

- 40 Es bestand also das Problem, den Schwefel und/oder die schwefelhaltigen Verbindungen, insbesondere die störenden schwefelhaltigen Verbindungen, in Bio-Ethanol durch

eine vorgelagerte Entschwefelungsstufe abzureichern oder praktisch ganz zu entfernen.

- Die Reinigung bzw. Isolierung von biochemisch hergestellten Verbindungen, wie Bio-Ethanol, erfolgt häufig destillativ in aufwendigen, mehrstufigen Verfahren.

WO-A-2003 020850, US-A1-2003 070966, US-A1-2003 113598 und US-B1-6,531,052 betreffen die Entfernung von Schwefel aus flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzinen).

- 10 Chemical Abstracts Nr. 102: 222463 (M.Kh. Annagiev et al., Doklady – Akademiya Nauk Azerbaidzhanskoi SSR, 1984, 40 (12), 53-6) beschreibt die Abreicherung von S-Verbindungen aus technischem Ethanol (nicht Bio-Ethanol) von 25-30 auf 8-17 mg/l durch In-Kontakt-Bringen des Ethanols bei Raumtemperatur mit Zeolithen von Clinoptilolit- und Mordenit-Typ, wobei diese Zeolithe zuvor bei 380 °C, 6 h konditioniert wurden
- 15 und in einigen Fällen mit Metallsalzen, insbesondere Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, behandelt wurden. Bei den abgereicherten S-Verbindungen handelt es sich um H<sub>2</sub>S und Alkylthiole (R-SH).

- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur katalytischen Herstellung eines Ethylamins durch Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin aufzufinden, durch das in hoher Ausbeute, Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität entsprechende Ethylamine, insbesondere Mono-, Di- und Triethylamin, erhalten werden.
- 20 Insbesondere sollte das Verfahren verlängerte Katalysatorstandzeiten bei der Synthese der Ethylamine ermöglichen.

- 25 (Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ,Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)' (kg/(l<sub>Kat</sub> • h)) und/oder ,Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)' (kg/(l<sub>Reaktor</sub> • h)).

- 30 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Ethylamins (oder eines Gemisches von Ethylaminen) durch Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff und eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein biochemisch hergestelltes Ethanol (= Bio-Ethanol) einsetzt, in welchem zuvor durch In-
- 35 Kontakt-Bringen mit einem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen abgereichert wurden.

- Bei den schwefelhaltigen Verbindungen handelt es sich um anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere um symmetrische oder unsymmetrische C<sub>2-10</sub>-Dialkylsulfide, besonders C<sub>2-6</sub>-Dialkylsulfide, wie Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Di-isopropylsulfid, ganz besonders Dimethylsulfid, C<sub>2-10</sub>-Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfo-
- 40

283186101  
WO 2005/063681  
MOL 2: 0197415-9059  
xid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltigen Aminosäuren, wie Methionin und S-Methyl-methionin.

- 5 Als Adsorber werden bevorzugt ein Kieselgel, ein aktiviertes Aluminiumoxid, ein Zeolith mit hydrophilen Eigenschaften, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb eingesetzt.

- Beispiele für einsetzbare Kieselgele sind Siliciumdioxid, für einsetzbare Aluminiumoxide sind Böhmit, gamma-, delta-, theta-, kappa-, chl- und alpha-Aluminiumoxid, für einsetzbare Aktivkohlen sind Kohlen hergestellt aus Holz, Torf, Kokosnussschalen, oder  
10 auch synthetische Kohlen und Ruße, hergestellt etwa aus Erdgas, Erdöl bzw. Folgeprodukten, oder polymeren organischen Materialien, die auch Heteroatome wie z.B. Stickstoff enthalten können, und für einsetzbare Kohlenstoffmolsiebe sind Molsiebe hergestellt aus Anthrazit und „hard coal“ durch partielle Oxidation, und befinden sich z.B. beschrieben in der Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of  
15 Industrial Chemistry, 2000, Chapter Adsorption, Paragraph 'Adsorbents'.

- Wird der Adsorber als Formkörper, etwa für ein Festbettverfahren hergestellt, kann er in jeder beliebigen Form verwendet werden. Typische Formkörper sind Kugeln, Stränge, Hohlstränge, Sternstränge, Tabletten, Splitt, etc. mit charakteristischen Durchmessern von 0,5 bis 5 mm, oder auch Monolithe und ähnliche strukturierte Packungen (vgl. Ullmann's Encyclopedia, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter Fixed-Bed Reactors, Par. 2: Catalyst Forms for Fixed-Bed Reactors).  
20

- Bei der Suspensionsfahrweise wird der Adsorber in Pulverform eingesetzt. Typische Partikelgrößen in solchen Pulvern liegen bei 1 – 100  $\mu\text{m}$ , es können aber auch Partikel deutlich kleiner als 1  $\mu\text{m}$  verwendet werden, etwa beim Einsatz von Ruß. Die Filtration kann in Suspensionsverfahren diskontinuierlich, etwa durch Tiefenfiltration durchgeführt werden. In kontinuierlichen Verfahren bietet sich etwa die Querstromfiltration an.  
25

- 30 Bevorzugt werden als Adsorber Zeolithe, insbesondere Zeolithe aus der Gruppe natürliche Zeolithe, Faujasit, X-Zeolith, Y-Zeolith, A-Zeolith, L-Zeolith, ZSM 5-Zeolith, ZSM 8-Zeolith, ZSM 11-Zeolith, ZSM 12-Zeolith, Mordenit, beta-Zeolith, Pentasil-Zeolith, und Mischungen hiervon, die Ionen-austauschbare Kationen aufweisen, eingesetzt.

- 35 Solche, auch kommerzielle, Zeolithe sind beschrieben in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Engineering 4th Ed. Vol 16. Wiley, NY, 1995, und auch z.B. in Catalysis and Zeolites, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds, Springer, Berlin (1999), aufgeführt.

- Es können auch sogenannte Metal Organic Frameworks (MOFs) eingesetzt werden  
40 (z.B. Li et al., Nature, 402, 1999, Seiten 276-279).

Die Kationen des Zeoliths, z.B.  $H^+$  bei einem Zeolith in der H-Form oder  $Na^+$  bei einem Zeolith in der Na-Form, werden bevorzugt ganz oder teilweise gegen Metallkationen, insbesondere Übergangsmetallkationen, ausgetauscht. (Beladen der Zeolithe mit Metallkationen).

5

Das kann z.B. durch Ionenaustausch, Tränkung oder Verdampfung von löslichen Salzen erfolgen. Bevorzugt werden die Metalle aber durch Ionenaustausch auf den Zeolithen aufgebracht, da sie dann, wie erfindungsgemäß erkannt, eine besonders hohe Dispersion und damit eine besonders hohe Schwefel-Adsorptionskapazität aufweisen.

10

Der Kationenaustausch ist z.B. möglich ausgehend von Zeolithen in der Alkalimetall-, H-, oder Ammonium-Form. In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds., Springer, Berlin (1999), sind solche Ionenaustauschtechniken für Zeolithe ausführlich beschrieben.

15

Bevorzugte Zeolithe weisen ein Modul (molares  $SiO_2 : Al_2O_3$  – Verhältnis) im Bereich von 2 bis 1000, besonders 2 bis 100, auf.

20

Ganz besonders werden im erfindungsgemäßen Verfahren Adsorber, insbesondere Zeolithe, eingesetzt, die ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems, wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag und/oder Au, bevorzugt Ag und/oder Cu, enthalten.

25

Der Adsorber enthält bevorzugt 0,1 bis 75 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, besonders 2 bis 50 Gew.-%, ganz besonders 5 bis 30 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers) des Metalls bzw. der Metalle, insbesondere des Übergangsmetalls bzw. der Übergangsmetalle.

30

Verfahren zur Herstellung solcher metallhaltigen Adsorber sind dem Fachmann z.B. aus Larsen et al., *J. Chem. Phys.* 98, 1994 Seiten 11533-11540 und *J. Mol. Catalysis*

A, 21 (2003) Seiten 237-246, bekannt.  
In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds, Springer, Berlin (1999) sind Ionenaustauschtechniken für Zeolithe ausführlich beschrieben.

35

Beispielsweise beschreibt A.J. Hernandez-Maldonado et al. in *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2003, Seiten 123-29, eine geeignete Methode, in der ein Ag-Y-Zeolith hergestellt wird, durch Ionenaustausch von Na-Y-Zeolith mit einem Überschuss an Silbernitrat in wässriger Lösung (0,2 molar) bei Raumtemperatur in 24-48 Stunden. Nach dem Ionenaustausch wird der Feststoff durch Filtration isoliert, mit großen Mengen an deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

40

Beispielsweise ist auch in T.R. Felthouse et al., J. of Catalysis 98, Seiten 411-33 (1986), beschrieben, wie aus den H-Formen von Y-Zeolith, Mordenit und ZSM-5 jeweils die Pt-haltigen Zeolithe hergestellt werden.

- 5 Auch die in WO-A2-03/020850 offenbarten Methoden zur Herstellung von Cu-Y- und Ag-Y-Zeolithen durch Ionenaustausch ausgehend von Na-Y-Zeolithen sind geeignet, um für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Adsorber zu erhalten.

Ganz bevorzugte Adsorber sind:

- 10 Ag-X-Zeolith mit einem Ag-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers) und  
Cu-X-Zeolith mit einem Cu-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers).

- 15 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Vorbehandlung des Ethanol wird der Adsorber mit dem Ethanol im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 200°C, insbesondere von 10°C bis 50°C, in Kontakt gebracht.

- 20 Das In-Kontakt-Bringen mit dem Adsorber erfolgt bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 200 bar, insbesondere 1 bis 5 bar.

Besonders bevorzugt wird bei Raumtemperatur und drucklos (Atmosphärendruck) gearbeitet.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Ethanol in flüssiger Phase, d.h. in flüssiger Form oder gelöst oder suspendiert in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, mit dem Adsorber in Kontakt gebracht.

- 30 Als Lösungsmittel kommen insbesondere solche in Betracht, die das zu reinigende Ethanol möglichst vollständig zu lösen vermögen oder sich mit diesem vollständig mischen und die unter den Verfahrensbedingungen inert sind.

- 35 Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Wasser, cyclische und alicyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Dimethoxypropan, Dimethyldiethylenglykol, aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol, Carbonsäureester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, sowie aliphatische Etheralkohole wie Methoxypropanol.

- 40 Die Konzentration an zu reinigendem Ethanol in der flüssigen, lösungsmittelhaltigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung/Mischung.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass es, drucklos oder unter Druck, in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.

- 5 Das Verfahren kann in der Gas- oder Flüssigphase, Festbett- oder Suspensionsfahrweise durchgeführt werden, mit oder ohne Rückvermischung, kontinuierlich oder diskontinuierlich entsprechend den dem Fachmann bekannten Verfahren (z.B. beschrieben in Ullmann's Encyclopedia, sixth edition, 2000 electronic release, Chapter „Adsorption“).
- 10 Um einen möglichst hohen Abreicherungsgrad der Schwefelverbindung zu erhalten, bieten sich insbesondere Verfahren mit einem geringen Grad an Rückvermischung an.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus dem Ethanol um  $\geq 90$ , besonders  $\geq 95$ , ganz besonders  $\geq 98$  Gew.-% (jeweils berechnet S).
- 15

- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus dem Ethanol auf einen Restgehalt von  $< 2$ , besonders  $< 1$ , ganz besonders von 0 bis  $< 0,1$  Gew.-ppm (jeweils berechnet S), z.B. bestimmt nach Wickbold (DIN EN 41).
- 20

Mit der erfindungsgemäßen Vorbehandlung des Ethanols mit einem Adsorber wird bevorzugt ein Ethanol erhalten, das

- 25 einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im Bereich von 0 bis 2 Gew.-ppm, besonders 0 bis 1 ppm, ganz besonders 0 bis 0,1 ppm, (jeweils berechnet S), z.B. bestimmt nach Wickbold (DIN EN 41),

- einen Gehalt an  $C_{3-4}$ -Alkanolen im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,
- 30

einen Gehalt an Methanol im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,

- 35 einen Gehalt an Ethylacetat im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm, und

- einen Gehalt an 3-Methyl-butanol-1 im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,
- 40 aufweist.

Der Gehalt an C<sub>3-4</sub>-Alkanolen, Methanol, Ethylacetat und 3-Methyl-butanol-1 wird z.B. bestimmt mittels Gaschromatographie (30 m DB-WAX-Säule, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 µm, FID-Detektor, Temperaturprogramm: 35°C (5 Min.), 10°C/Min. Aufheizrate, 200°C (8 Min.).

5

Das erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Bio-Ethanol wird im Allgemeinen aus Agrarprodukten wie Melasse, Rohrzuckersaft, Maisstärke oder aus Produkten der Holzverzuckerung und aus Sulfitablaugen durch Fermentation erzeugt.

- 10 Bevorzugt wird Bio-Ethanol eingesetzt, dass durch Fermentation von Glukose unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung erhalten wurde (K. Weissmerl und H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 194; Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Ethanol, Paragraph Fermentation). Das Ethanol wird in der Regel durch Destillationsverfahren aus den
- 15 Fermentationsbrühen gewonnen: Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Ethanol, Paragraph Recovery and Purification.

- 20 Verfahren zur Herstellung eines Ethylamins durch Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin sind aus der Literatur bekannt, z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 electronic release, 'aliphatic Amines: Production from alcohols'.

- 25 Typische Katalysatoren enthalten Cu, Co, Ni und/oder Fe, sowie häufig auch Edelmetalle wie Ru, Pt, Pd sowie Re. Die Katalysatoren können dotiert sein, etwa mit Ag, Zn, In, Mn, Alkalimetallen und/oder Mo.

- 30 Als Trägermaterial für diese Aktivmetalle werden häufig Aluminiumoxid (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi oder Mischungen daraus), Siliziumoxid, Zeolithe, Alumosilicate, etc. sowie Mischungen aus diesen Trägern verwendet.

Die Katalysatoren können nach bekannten Verfahren, z.B. durch Fällung, Auffällung, Imprägnierung, hergestellt werden.

- 35 Besonders bevorzugte Heterogenkatalysatoren für die Aminierung des erfindungsgemäß vorbehandelten Ethanols enthalten in ihrer katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

- 40 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 22 bis 40 Gew.-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und/oder SiO<sub>2</sub>.

1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, und

- 14 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 45 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei bevorzugt das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1, insbesondere größer 1,2, ganz besonders 1,8 bis 8,5, ist,

- 10 In einer weiteren Variante enthalten diese besonders bevorzugten Katalysatoren zusätzlich in ihrer katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 45 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO.

- 15 Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, Nickels und gegebenenfalls Kobalts, jeweils berechnet als CuO, NiO und CoO, der bevorzugten Katalysatoren sind im allgemeinen insgesamt in Mengen von 15 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 78 Gew.-%, in der katalytisch aktiven Masse (vor der Behandlung mit Wasserstoff) enthalten, wobei besonders bevorzugt das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist.

Weitere bevorzugte Heterogenkatalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren sind

- 25 in DE-A-19 53 263 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren enthaltend Kobalt, Nickel und Kupfer und Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid mit einem Metallgehalt von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei die Katalysatoren, berechnet auf den Metallgehalt, 70 bis 95 Gew.-% einer Mischung aus Kobalt und Nickel und 5 bis 30 Gew.-% Kupfer enthalten und wobei das Gewichtsverhältnis von Kobalt zu Nickel 4 : 1 bis 1 : 4, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2, beträgt, beispielsweise der in den dortigen Beispielen verwendete Katalysator mit der Zusammensetzung 10 Gew.-% CoO, 10 Gew.-% NiO und 4 Gew.-% CuO auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

in EP-A-382 049 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

- 35 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, ZrO<sub>2</sub>,  
1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, CuO,  
und jeweils 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, CoO und NiO enthält, beispielsweise die in loc. cit. auf Seite 6 beschriebenen Katalysatoren mit der Zusammensetzung 76 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO<sub>2</sub>, 4 Gew.-% Cu, berechnet als CuO,  
40 10 Gew.-% Co, berechnet als CoO, und 10 Gew.-% Ni, berechnet als NiO,



in EP-A-963 975 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

22 bis 40 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ ,

1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als  $\text{CuO}$ ,

- 5 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als  $\text{NiO}$ , wobei das molare  $\text{Ni} : \text{Cu}$ -Verhältnis größer 1 ist,

15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $\text{CoO}$ ,

0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MnO}_2$ ,

- 10 und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 17, offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-%  $\text{Zr}$ , berechnet als  $\text{ZrO}_2$ , 28 Gew.-%  $\text{Ni}$ , berechnet als  $\text{NiO}$ , 11 Gew.-%  $\text{Cu}$ , berechnet als  $\text{CuO}$  und 28 Gew.-%  $\text{Co}$ , berechnet als  $\text{CoO}$ ,

- 15 in EP-A-696 572 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als  $\text{CuO}$ , 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als  $\text{NiO}$ , 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als  $\text{MoO}_3$ , und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MnO}_2$ , enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 8, offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 50 Gew.-%  $\text{NiO}$ , 17 Gew.-%  $\text{CuO}$  und 1,5 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ,

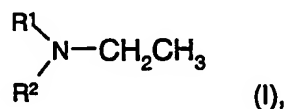
- 25 in EP A1-1 270 543 (BASF AG) beschriebene Katalysatoren, enthaltend mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elementes aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems,

und

30 ~~in~~

in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10261195.5 vom 20.12.02 (BASF AG) beschriebene Katalysatoren, bei deren Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich beispielsweise zur Herstellung von Ethylaminen des Formel I



in der

40

$R^1, R^2$  Wasserstoff (H), Alkyl, wie  $C_{1-200}$ -Alkyl, Cycloalkyl, wie  $C_{3-12}$ -Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie  $C_{1-20}$ -Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie  $C_{1-20}$ -Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie  $C_{2-20}$ -Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie  $C_{2-30}$ -Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie  $C_{3-30}$ -Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie  $C_{2-30}$ -Alkylaminoalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie  $C_{7-20}$ -Aralkyl, und Alkylaryl, wie  $C_{7-20}$ -Alkylaryl, oder gemeinsam  $-(CH_2)_j-X-(CH_2)_k-$ ,

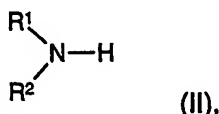
$X$   $CH_2$ ,  $CHR^3$ , Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder  $NR^3$ ,

$R^3$  Wasserstoff (H), Alkyl, wie  $C_{1-4}$ -Alkyl, Alkylphenyl, wie  $C_{7-40}$ -Alkylphenyl, und

$j, k$  eine ganze Zahl von 1 bis 4

bedeuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet daher bevorzugt zur Herstellung eines Ethylamins I Anwendung, indem man das erfindungsgemäß vorbehandelte Bio-Ethanol mit einer Stickstoffverbindung der Formel II



wobei  $R^1$  und  $R^2$  die oben genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

Zur Herstellung des Ethylamins I wird demnach rein formal ein Wasserstoffatom der Stickstoffverbindung II durch den Rest  $CH_3CH_2-$  unter Freisetzung von einem Moläquivalent Wasser ersetzt.

Die Substituenten  $R^1$  bis  $R^3$ , die Variable  $X$  und die Indizes  $j, k$  in den Verbindungen I und II haben unabhängig voneinander folgende Bedeutungen:

$R^1, R^2$ :

- Wasserstoff (H),

- Alkyl, wie  $C_{1-200}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_{1-20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt  $C_{1-14}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl, insbesondere  $C_{1-4}$ -Alkyl,

- Cycloalkyl, wie C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- 5    - Hydroxyalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Hydroxyalkyl, bevorzugt C<sub>1-8</sub>-Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-(Hydroxymethyl)ethyl,
- 10   - Aminoalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Aminoalkyl, bevorzugt C<sub>1-8</sub>-Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-Aminoethyl)aminomethyl,
- 15   - Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C<sub>2-20</sub>-Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>3-8</sub>-Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,
- 20   - Alkoxyalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkoxyalkyl, bevorzugt C<sub>2-20</sub>-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C<sub>2-8</sub>-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C<sub>2-4</sub>-Alkoxyalkyl,
- 25   - Dialkylaminoalkyl, wie C<sub>3-30</sub>-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>3-20</sub>-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C<sub>3-10</sub>-N,N-Dialkylaminoalkyl, wie (N,N-Dimethylamino)-methyl, (N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl, (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> (q = 1 bis 6), ganz besonders 3-(N,N-Dimethylamino)propyl
- 30   - Alkylaminoalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>2-20</sub>-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C<sub>2-8</sub>-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-(Methylamino)ethyl, Ethylaminomethyl, 2-(Ethylamino)ethyl und 2-(iso-Propylamino)-ethyl, (R<sup>3</sup>)HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> (q = 1 bis 6),
- 35   - Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 40   - Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,

- Aralkyl, wie C<sub>7-20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
- 5 - Alkylaryl, wie C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,
- 10 - oder beide Reste bedeuten gemeinsam eine  $-(CH_2)_j-X-(CH_2)_k-$  Gruppe, wie -  
 $(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)-NR^3-$ ,  
 $(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)-CHR^3-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_2-NR^3-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$   
 $CHR^3-(CH_2)_2-$ ,  $-CH_2-O-(CH_2)_3-$ ,  $-CH_2-NR^3-(CH_2)_3-$ ,
- 15  $R^3$ :  
  - Wasserstoff (H),
  - 20 - Alkyl, besonders C<sub>1-4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,
  - 25 - Alkylphenyl, besonders C<sub>7-40</sub>-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-, 3-, 4-Nonylphenyl, 2-, 3-, 4-Decylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl,
  - 30  $X$ :  
    - $CH_2$ ,  $CHR^3$ , Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder  $NR^3$ , bevorzugt  $CH_2$ , NH und O,
    - $j$ :  
    - 35 - eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 1 und 2, und
    - $k$ :  
      - eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 1 und 2.
- 40 Als Aminierungsmittel bei der hydrierenden Aminierung des Bio-Ethanol in Gegenwart von Wasserstoff können sowohl Ammoniak als auch primäre oder sekundäre, aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Amine eingesetzt werden.

Bei Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel wird die alkoholische Hydroxylgruppe zunächst in die primäre Aminogruppen ( $-NH_2$ ) umgewandelt. Das so gebildete primäre Ethylamin kann mit weiterem Ethanol zu dem entsprechenden sekundären Amin (Diethylamin) und dieses wiederum mit weiterem Alkohol zu dem entsprechenden tertiären Amin (Triethylamin) reagieren. Je nach Zusammensetzung des Reaktionsansatzes oder des Eduktstroms (bei kontinuierlicher Fahrweise) und je nach den angewandten Reaktionsbedingungen - Druck, Temperatur, Katalysator, Reaktionszeit (Katalysatorbelastung) - lassen sich auf diese Weise je nach Wunsch bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Ethylamine darstellen.

Ebenso wie Ammoniak lassen sich primäre oder sekundäre Amine als Aminierungsmittel verwenden.

Bevorzugt werden diese Aminierungsmittel zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Di- oder Trialkylamine, wie Ethyldiisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin verwendet.

Beispielsweise werden die folgenden Mono- und Dialkylamine als Aminierungsmittel verwendet: Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, iso-Propylamin, Di-isopropylamin, Isopropylethylamin, n-Butylamin, Di-n-Butylamin, s-Butylamin, Di-s-Butylamin, iso-Butylamin, n-Pentylamin, s-Pentylamin, iso-Pentylamin, n-Hexylamin, s-Hexylamin, iso-Hexylamin, Cyclohexylamin, Anilin, Toluidin, Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt hergestellte Amine sind zum Beispiel Monoethylamin (aus Ethanol und Ammoniak), Diethylamin (aus Ethanol und Monoethylamin), Triethylamin (aus Ethanol und Diethylamin), Mono-/Di-/Triethylamin-Gemisch (aus Ethanol und Ammoniak) und Dimethylethylamin (aus Ethanol und Dimethylamin).

Das Aminierungsmittel kann bezüglich der zu aminierenden alkoholischen Hydroxylgruppe in stöchiometrischen, unter- oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.

Bevorzugt wird im Falle der Aminierung mit primären oder sekundären Aminen das Amin in ca. stöchiometrischer Menge oder geringfügig überstöchiometrischer Menge pro Mol alkoholischer Hydroxylgruppe eingesetzt.

Speziell Ammoniak wird im allgemeinen mit einem 1,5 bis 250-fachen, bevorzugt 2 bis 100-fachen, insbesondere 2 bis 10-fachen molaren Überschuss pro Mol umzusetzen-der alkoholischer Hydroxylgruppe eingesetzt.

Höhere Überschüsse sowohl an Ammoniak als auch an primären oder sekundären Aminen sind möglich.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich wie folgt durchführen, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist.

Die Ausführungsform als Wirbelbettreaktion mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichem Katalysatormaterial ist jedoch ebenfalls möglich.

10

Die Aminierung kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Festbettverfahren in der Gasphase.

- 15 Beim Arbeiten in der Flüssigphase leitet man die Edukte (Alkohol plus Ammoniak oder Amin) simultan in flüssiger Phase bei Drücken von im allgemeinen 5 bis 30 MPa (50-300 bar), bevorzugt 5 bis 25 MPa, besonders bevorzugt 15 bis 25 MPa, und Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 300°C, bevorzugt 120 bis 270°C, besonders bevorzugt 130 bis 250°C, insbesondere 170 bis 230°C, inklusive Wasserstoff über den Katalysator, der sich üblicherweise in einem bevorzugt von außen beheizten Festbettreaktor befindet.
- 20 Es ist dabei sowohl eine Rieselfahrweise als auch eine Sumpffahrweise möglich. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6, kg Alkohol pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde. Gegebenenfalls kann eine Verdünnung der Edukte mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon oder Ethylenglykoldimethylether, erfolgen. Es ist zweckmäßig, die Reaktanden bereits vor der Zuführung in
- 25 das Reaktionsgefäß zu erwärmen, und zwar bevorzugt auf die Reaktionstemperatur.

- Beim Arbeiten in der Gasphase werden die gasförmigen Edukte (Alkohol plus Ammoniak oder Amin) in einem zur Verdampfung ausreichend groß gewählten Gasstrom, bevorzugt
- 30 Wasserstoff, bei Drücken von im allgemeinen 0,1 bis 40 MPa (1 bis 400 bar), bevorzugt 0,1 bis 10 MPa, besonders bevorzugt 0,1 bis 7 MPa, in Gegenwart von Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Die Temperaturen für die Aminierung betragen im allgemeinen 80 bis 300°C, bevorzugt 120 bis 270°C, besonders bevorzugt 160 bis 250°C. Es ist dabei sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten
- 35 möglich. Den erforderlichen Gasstrom erhält man bevorzugt durch eine Kreisgasfahrweise.

Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 0,5, kg Alkohol pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde.

- 40 Der Wasserstoff wird der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 l, bevorzugt in einer Menge von 50 bis 200 l pro Mol Alkoholkomponente zugeführt, wobei die Literangaben jeweils auf Normalbedingungen umgerechnet wurden (S.T.P.).

Sowohl beim Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim Arbeiten in der Gasphase ist die Anwendung höherer Temperaturen und höherer Gesamtdrücke möglich. Der Druck im Reaktionsgefäß, welcher sich aus der Summe der Partialdrücke des Aminierungsmittels, des Alkohols und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie ggf. des mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht.

Sowohl beim kontinuierlichen Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase kann das überschüssige Aminierungsmittel zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden.

Ist der Katalysator als Festbett angeordnet, kann es für die Selektivität der Reaktion vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Volumenteile betragen.

Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser (jeweils ein Mol pro Mol umgesetzte Alkoholgruppe) wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt, z.B. destillativ.

Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, das überschüssige Aminierungsmittel und der Wasserstoff entfernt und die erhaltenen Aminierungsprodukte (Ethylamine) durch Destillation bzw. Rektifikation, Flüssigextraktion oder Kristallisation gereinigt. Das überschüssige Aminierungsmittel und der Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für die eventuell nicht vollständig umgesetzten Alkohol.

Die unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Amine eignen sich u. a. als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US-A-3,275,554; DE-A-21 25 039 und DE-A-36 11 230), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern und/oder Emulgatoren.

## Beispiele

I) Aminierung von Bio-Ethanol und erfindungsgemäß vorbehandeltem Bio-Ethanol mit Ammoniak

5

Beim Einsatz von Bio-Ethanol mit 0,5 – 2 ppm Schwefelgehalt zur Synthese von Ethylaminen (Mono-, Di- und Triethylamin) durch Umsetzung mit Ammoniak bei 150-250°C und 60 bar an einem Aminierungs-Katalysator (3,4 Gew.-% Cu, 8,3 Gew.-% Co, 10 8,3 Gew.-% Ni geträgert auf gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde eine deutlich schnellere Katalysator-desaktivierung festgestellt, als dies bei Einsatz von synthetischem Ethanol mit < 0,1 ppm Schwefelgehalt der Fall ist.

Auf Ausbauproben des deaktivierten Synthesekatalysators nach Einsatz von Bio-Ethanol wurde ein deutlich erhöhter Schwefelgehalt gemessen:

15

	frisch	Ausbau
S-Gehalt / ppm	25	670

Die Bestimmung des S-Gehalts im Ein- und Austrag erfolgte (in allen Beispielen) coulometrisch (DIN 51400 Teil 7) mit einer Nachweisgrenze von 2 ppm.

20

In dem bei der Aminierung verwendeten Bio-Ethanol-Feed wurden 0,5-2 ppm Schwefel detektiert. Genauere Analysen ergaben, dass eine typische organische Schwefelverbindung im Bio-Ethanol Dimethylsulfid ist. Daneben sind Sulfat-Schwefelspezies sowie gegebenenfalls weitere organische Schwefelspezies, wie z.B. C<sub>2-10</sub>-Dialkylsulfide, C<sub>2-10</sub>-Dialkylsulfoxide, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltige Aminosäuren, im Bio-Ethanol enthalten.

25

Das Beispiel zeigt, dass die im Bio-Ethanol enthaltenen Schwefel-Verbindungen, insbesondere die organischen Schwefelverbindungen, insbesondere Dimethylsulfid, zu einer beschleunigten Katalysatordesaktivierung geführt haben.

30

II) Erfindungsgemäße Behandlung von Bio-Ethanol durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber

35 Herstellung von Ag-Zeolithen

Beispiel 1: Pulver-Ag-Zeolith

Eine AgNO<sub>3</sub>-Lösung (7,71 g AgNO<sub>3</sub> in Wasser, 200 ml gesamt) wurde in einem Becherglas vorgelegt, der Zeolith (ZSM-5, 200 g, molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis = 40-48,

40



Na-Form) unter Rühren langsam dazu gegeben und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Dann wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Danach wurde der Adsorber 16 h bei 120°C im dunklen Trockenschrank getrocknet. Der Adsorber enthielt 2,1 Gew.-% Ag (bezogen auf die Gesamtmasse der Adsorbers).

5

#### Beispiel 2: Formkörper-Ag-Zeolith

Eine AgNO<sub>3</sub>-Lösung (22,4 g in Wasser, 100 ml gesamt) wurde in einem Becherglas vorgelegt. Der Zeolith (65 g Molsieb 13X in Form von Kugeln mit 2,7 mm Durchmesser, molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis = 2, Na-Form) wurde in der Apparatur vorgelegt. Nun wurden 400 ml Wasser eingefüllt und bei Raumtemperatur in einer kontinuierlichen Anlage im Kreislauf gepumpt. Die Ag-Nitrat-Lösung wurde in 1 h zugetropft. Nun wurde über Nacht (23 h) im Kreislauf gepumpt. Danach wurde der Adsorber mit 12 Liter vollentsalztem Wasser Nitrat-frei abgewaschen und anschließend bei 120°C über Nacht im dunklen Trockenschrank getrocknet. Der Adsorber enthielt 15,9 Gew.-% Ag (bezogen auf die Gesamtmasse der Adsorbers).

10  
15

#### Beispiele A

20 Alle ppm-Angaben in diesem Dokument beziehen sich auf das Gewicht.

Zur Testung der Entschwefelung wurde jeweils 10 g des Adsorbers (vgl. die folgende Tabelle) in einem Trockenschrank bei 150°C über Nacht zur Entfernung adsorbierten Wassers ausgeheizt. Nach dem Erkalten des Feststoffs wurde er aus dem Trockenschrank entnommen und mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Quelle: Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 17 ppm Dimethylsulfid (entspricht ca. 9 ppm Schwefel) zugegeben, da in Vorversuchen gefunden wurde, dass Dimethylsulfid eine für die in Bio-Ethanol enthaltenen organischen Schwefelverbindungen repräsentative Schwefelverbindung ist.

25

30

Der Ag/ZSM-5-Adsorber wurde hergestellt durch Ionenaustausch des Na-ZSM-5 mit einer wässrigen AgNO<sub>3</sub>-Lösung (50 g ZSM-5, 1,94 g AgNO<sub>3</sub>, 50 ml Tränklösung). Dabei wurde ein kommerziell verfügbarer ZSM-5 (molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Verhältnis = 40-48, Na-Form, ALSI-PENTA®) verwendet. Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet.

35

Der Ag/SiO<sub>2</sub>-Adsorber wurde hergestellt durch Tränkung von SiO<sub>2</sub> (BET ca. 170 m<sup>2</sup>/g, Na<sub>2</sub>O-Gehalt: 0,4 Gew.-%) mit einer wässrigen AgNO<sub>3</sub>-Lösung (40 g SiO<sub>2</sub>, 1,6 g AgNO<sub>3</sub>, 58 ml Tränklösung). Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet und bei 500°C calciniert.

40

Der Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Adsorber wurde hergestellt durch Tränkung von gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BET ca. 220 m<sup>2</sup>/g) mit einer wässrigen AgNO<sub>3</sub>-Lösung (40 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,6 g AgNO<sub>3</sub>, 40 ml Tränklösung). Der Katalysator wurde anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 500°C calciniert.

5

Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen 4-Hals-Glaskolben überführt, in den für ca. 5 Min. Stickstoff zur Inertisierung eingeleitet wurde. Anschließend wurde der Kolben verschlossen und die Suspension für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat und ggf.

10

auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt:

Adsorber	S-Gehalte / ppm			
	Eintrag	Austrag	Adsorber frisch	beladener Adsorber
Ag/ZSM-5	9	< 2	25	230
ZSM-5	9	4	n.b.	n.b.
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	2	n.b.	n.b.
Ag/SiO <sub>2</sub>	9	4	n.b.	n.b.

(n.b. = nicht bestimmt)

15

Die Tabelle zeigt, dass insbesondere der Silber-beladene Zeolith in der Lage war, den Schwefelgehalt auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze (= 2 ppm) abzusenken.

Auch nach dreimaligem Einsatz derselben Ag/ZSM-5-Probe wurde nach Versuchsdurchführung < 2 ppm Schwefel im Ethanol detektiert.

20

Auch bei den Adsorbern, bei denen Silber auf andere Träger wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub> aufgebracht wurde, konnte eine Entschwefelung festgestellt werden. Auch der undotierte Zeolith führte zu einer gewissen Schwefelabreicherung aus dem Ethanol. Das beste Resultat wurde am silberdotierten Zeolithen erhalten.

25

Auch sonstige Materialien, wie Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren oder Ni-Katalysatoren, waren für die S-Entfernung aus Bio-Ethanol geeignet, aber weniger gut als der Silber-dotierte Zeolith, selbst dann, wenn bei erhöhter Temperatur und unter Zugabe von Wasserstoff gearbeitet wurde.

30

## Beispiele B

## Beispiel B1

5

Zur Testung der Entschwefelung wurde 20 g des pulverförmigen Adsorbers Ag-ZSM5, 2,1 Gew.-% Ag verwendet (siehe Beispiel 1) und mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Quelle: Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 175 ppm Dimethylsulfid (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 90 ppm Schwefel) zugegeben, da in

- 10 Vorversuchen gefunden wurde, dass Dimethylsulfid eine für die in Bio-Ethanol enthaltenen organischen Schwefelverbindungen repräsentative Schwefelverbindung ist. Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen geschlossenen 4-Hals-Glas-
- kolben überführt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom
- 15 Eintrag, Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt. Dieselbe Ag-ZSM5-Probe wurde noch dreimal eingesetzt:

Einsatz	Verweilzeit Stunden	Eintrag S ppm	Austrag S ppm	Beladener Adsorber S ppm
1	5	84	<2	1300
2	24	84	<2	2800
3	24	95	10	4600
4	24	97	29	5900

## Beispiel B2

20

Zur Testung der Entschwefelung wurde pulverförmige Entschwefelungsmaterialien mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 175 ppm Dimethylsulfid (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 90 ppm Schwefel) zugegeben. Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen geschlossenen 4-Hals-

- 25 Glaskolben überführt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck für 24 Stunden gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Eintrag, Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt.

Adsorber	Adsorber Gew.-%	Eintrag S ppm	Austrag S ppm	Beladener Adsorber S ppm
40 CuO/40 ZnO/20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , in Gew.-%	8,5	84	64	22
17 NiO/ 15 SiO <sub>2</sub> / 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 5 ZrO <sub>2</sub> , in Gew.-%	8,5	95	58	9
5 Gew.-% Pd/C	2,5	100	39	2300
2. Einsatz des Pd/C-Adsorbers		97	60	3000

- Die Materialien CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiO/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> sind für die Entschwefelung geeignet, aber weniger gut als z.B. ein Silber-dotierter Zeolith, selbst dann, wenn bei erhöhter Temperatur und unter Zugabe von Wasserstoff gearbeitet wurde. Wird Palladium auf Kohle eingesetzt, wird Schwefel aus Ethanol aufgenommen.

#### Beispiel B3

- 10 Zur Testung des Adsorbers wurde eine kontinuierliche Festbettanlage mit einem Gesamtvolumen von 192 ml mit 80,5 g Ag-13X Kugeln (15,9 Gew.-% Ag, 2,7 mm Kugeln, beschrieben in Beispiel 2) gefüllt. Dem Feed Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) waren ca. 80 ppm Dimethylsulfid, (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 40 ppm Schwefel) zugegeben. Das Feed wurde in Sumpffahrweise über den Adsorber gefahren.
- 15 Während der Probennahme wurde immer die Probeflasche mit einer Eis/Salz-Mischung gekühlt.

Standzeit	Kumulierte Belastung (ppm S/g Adsorber)	Eintrag S ppm	Austrag S ppm
24	934	38	<2
48	1623	41	<2
72	2222	42	<2

- Die Schwefelbestimmung im Ein- und Austrag erfolgte (in allen Beispielen) coulometrisch (DIN 51400 Teil 7) mit einer Nachweisgrenze von 2 ppm.

#### Beispiel B4

- 25 Zur Testung der Entschwefelung wurde jeweils 4 g des Adsorbers (vgl. die folgende Tabelle) mit 500 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 390 ppm Dimethylsulfid, (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 200 ppm Schwefel) zugegeben.

Die Herstellung des Ag-13X ist beschrieben in Beispiel 1. CBV100 und CBV720 sind Zeolith-Y Systeme. Die Dotierung mit Metallen wurde durch Kationenaustausch analog Beispiel 1 durchgeführt, hierbei wurden  $\text{AgNO}_3$ - bzw.  $\text{CuNO}_3$ -Lösungen eingesetzt. Der Cu-CPV720 wurde anschließend bei 450 °C in  $\text{N}_2$  calciniert.

5

Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen 4-Hals-Glaskolben überführt und für 24 h bei Raumtemperatur drucklos gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt:

10

Adsorber	Form	S-Gehalte / ppm		
		Eintrag	Austrag	beladener Adsorber
Kein	-	200	170	-
Ag-13X	Kugeln (2,7 mm)	200	96	n.b
Ag-CBV100	Pulver	190	13	18000
Ag-CBV720	Pulver	190	77	n.b.
Cu-CBV720	Pulver	190	97	390

(n.b. = nicht bestimmt)

Die Tabelle zeigt, dass sowohl Silber-dotierte Zeolithe als auch Kupfer-dotierte Zeolithe in der Lage sind, Ethanol zu entschwefeln.

15

Beispiel

Verschiedene kommerzielle Bio-Ethanol Qualitäten wurden untersucht auf ihren Schwefelgehalt

20

	Bio-EtOH 1	Bio-EtOH 2	Bio-EtOH 3	Bio-EtOH 4	Bio-EtOH 5	Bio-EtOH 6	Bio-EtOH 7
Ges.-S (Gew.-ppm)	0,6	1	0,6	8	2	49	2
Sulfat-S (Gew.-ppm)	0,33	0,43	0,2	n.b.	0,9	6	2

25

Ges.-S = Gesamt-Schwefel, coulometrisch bestimmt nach DIN 51400 Teil 7  
Gesamt-Schwefel-Gehalte  $\leq 2$  ppm wurden bestimmt nach Wickbold (DIN EN 41)

Sulfat-S = Sulfat-Schwefel, ionenchromatographisch bestimmt analog EN ISO 10304-2

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Ethylamins durch Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff und eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein biochemisch hergestelltes Ethanol (Bio-Ethanol) einsetzt, in welchem zuvor durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen abgereichert wurden.
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Triethylamin durch Umsetzung des Ethanols mit Ammoniak.
3. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein fermentativ hergestelltes Ethanol einsetzt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Ethanol einsetzt, in welchem zuvor durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber C<sub>2-10</sub>-Dialkylsulfide, C<sub>2-10</sub>-Dialkylsulfoxide, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltige Aminosäuren abgereichert wurden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Ethanol einsetzt, in welchem zuvor durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber Dimethylsulfid abgereichert wurde.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorber um ein Kieselgel, ein Aluminiumoxid, einen Zeolith, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb handelt.
7. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Zeolith um einen Zeolith aus der Gruppe natürliche Zeolithe, Faujasit, X-Zeolith, Y-Zeolith, A-Zeolith, L-Zeolith, ZSM 5-Zeolith, ZSM 8-Zeolith, ZSM 11-Zeolith, ZSM 12-Zeolith, Mordenit, beta-Zeolith, Pentasil-Zeolith, Metal Organic Frameworks (MOF) und Mischungen hiervon, die ionen-austauschbare Kationen aufweisen, handelt.
8. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith ein molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis im Bereich von 2 bis 100 aufweist.
9. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kationen des Zeoliths ganz oder teilweise gegen Metallkationen ausgetauscht sind.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.
- 5 11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber Silber und/oder Kupfer enthält.
- 10 12. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber 0,1 bis 75 Gew.-% des Metalls bzw. der Metalle enthält.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 200 °C erfolgte.
- 20 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 200 bar erfolgte.
- 25 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen um  $\geq 90$  Gew.-% (berechnet S) abgereichert wurden.
- 30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen um  $\geq 95$  Gew.-% (berechnet S) abgereichert wurden.
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen um  $\geq 98$  Gew.-% (berechnet S) abgereichert wurden.
- 40 18. Verfahren nach einem vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen auf  $< 2$  Gew.-ppm (berechnet S) abgereichert wurden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwe-

fel und/oder schwefelhaltige Verbindungen auf < 1 Gew.-ppm (berechnet S) abgereichert wurden.

- 5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen auf < 0,1 Gew.-ppm (berechnet S) abgereichert wurden.
- 10 21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wurde.
- 15 22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Ethanol zuvor in flüssiger Phase mit dem Adsorber in Kontakt gebracht wurde.
- 20 23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 300°C durchführt.
- 25 24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in der Flüssigphase bei Drücken im Bereich von 5 bis 30 MPa oder in der Gasphase bei Drücken im Bereich von 0,1 bis 40 MPa durchführt.
- 30 25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Umsetzung des Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin als Heterogenkatalysator einen Hydrier-/Dehydrierkatalysator einsetzt, der ein Metall der Gruppe VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014588

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/16 C07C29/76 C12P7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C12P C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 211 552 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 25 February 1987 (1987-02-25) the whole document	1-3, 13-25
A	CA 1 242 221 A1 (ROHM AND HAAS COMPANY) 20 September 1988 (1988-09-20) the whole document	1-3, 13-25
A	EP 0 101 254 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C.) 22 February 1984 (1984-02-22) the whole document	1-25
A	US 4 690 903 A (CHEN ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) the whole document	1-25
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2005

Date of mailing of the international search report

01/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014588

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 245 (C-368), 22 August 1986 (1986-08-22) &amp; JP 61 074568 A (K F ENG KK), 16 April 1986 (1986-04-16) abstract</p> <p>-----</p>	1-25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014588

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0211552	A	25-02-1987	AT 57525 T	15-11-1990
			CA 1259633 A1	19-09-1989
			DE 3674965 D1	22-11-1990
			DK 368186 A	02-02-1987
			EP 0211552 A1	25-02-1987
			JP 62048652 A	03-03-1987
			US 4760190 A	26-07-1988
CA 1242221	A1	20-09-1988	BR 8304256 A	29-05-1984
EP 0101254	A	22-02-1984	EP 0101254 A2	22-02-1984
US 4690903	A	01-09-1987	US 4420561 A	13-12-1983
			AU 7984882 A	12-08-1982
			BR 8200547 A	07-12-1982
			NZ 199564 A	30-04-1985
			US 4515892 A	07-05-1985
JP 61074568	A	16-04-1986	JP 1741470 C	15-03-1993
			JP 4027830 B	12-05-1992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C07C209/16 C07C29/76 C12P7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C12P C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 211 552 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 25. Februar 1987 (1987-02-25) das ganze Dokument	1-3, 13-25
A	CA 1 242 221 A1 (ROHM AND HAAS COMPANY) 20. September 1988 (1988-09-20) das ganze Dokument	1-3, 13-25
A	EP 0 101 254 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C.) 22. Februar 1984 (1984-02-22) das ganze Dokument	1-25
A	US 4 690 903 A (CHEN ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01) das ganze Dokument	1-25
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Österle, C

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 010, Nr. 245 (C-368), 22. August 1986 (1986-08-22) &amp; JP 61 074568 A (K F ENG KK), 16. April 1986 (1986-04-16) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-25

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014588

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0211552	A	25-02-1987	AT	57525 T	15-11-1990
			CA	1259633 A1	19-09-1989
			DE	3674965 D1	22-11-1990
			DK	368186 A	02-02-1987
			EP	0211552 A1	25-02-1987
			JP	62048652 A	03-03-1987
			US	4760190 A	26-07-1988
CA 1242221	A1	20-09-1988	BR	8304256 A	29-05-1984
EP 0101254	A	22-02-1984	EP	0101254 A2	22-02-1984
US 4690903	A	01-09-1987	US	4420561 A	13-12-1983
			AU	7984882 A	12-08-1982
			BR	8200547 A	07-12-1982
			NZ	199564 A	30-04-1985
			US	4515892 A	07-05-1985
JP 61074568	A	16-04-1986	JP	1741470 C	15-03-1993
			JP	4027830 B	12-05-1992